

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP 2004/015943

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

08.11.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年11月13日

出願番号
Application Number: 特願2003-383240
[ST. 10/C]: [JP 2003-383240]

出願人
Applicant(s): 三井武田ケミカル株式会社

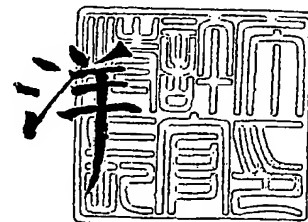
REC'D 02 DEC 2004	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3098267

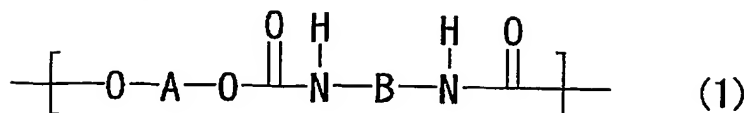
【書類名】 特許願
【整理番号】 P0002769
【提出日】 平成15年11月13日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C03C 8/24
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
 【氏名】 三塚 雅彦
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
 【氏名】 種市 大樹
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
 【氏名】 鶴田 学
【特許出願人】
 【識別番号】 000005887
 【氏名又は名称】 三井化学株式会社
 【代表者】 中西 宏幸
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005278
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

下式 (1)

【化 1】

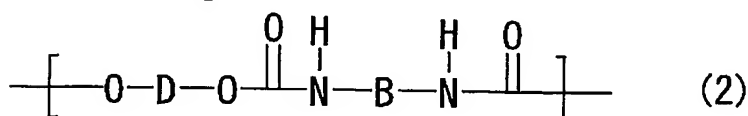


(式中、Aは、両末端に水酸基を有するポリオキシアルキレングリコール (化合物A) $H-O-A-OH$ の脱アルコール残基 (2価基) であり、

Bは、ジイソシナアート (化合物B) $OCN-B-NCO$ の脱 NCO 残基 (2価基) である。)

で表わされる繰り返し単位 (a) と、下式 (2)

【化 2】



(式中、Dは、分子内に炭素数 4 ~ 21 の炭化水素基 (1価基) を少なくとも 2 個以上有する櫛形ジオール $HO-D-OH$ の脱アルコール残基 (2価基) であり、Bは、ジイソシナアート (化合物B) $OCN-B-NCO$ の脱 NCO 残基 (2価基) である。)

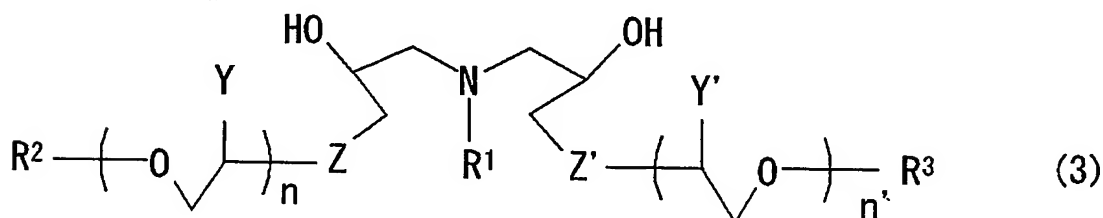
で表される繰り返し単位 (b) とからなり、

繰り返し単位 (a) のモル比が 0.35 ~ 0.99 であり、繰り返し単位 (b) のモル比が 0.01 ~ 0.65 であるポリウレタン樹脂をバインダー樹脂に用いることを特徴とする誘電体ペースト。

【請求項 2】

前記櫛形ジオール $HO-D-OH$ が、下式 (3)

【化 3】



(式中、 R^1 は、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基または窒素含有炭化水素基であり、 R^2 および R^3 は、炭素原子数 4 ~ 21 の炭化水素基であり、 R^1 、 R^2 および R^3 中の水素の一部または全部はフッ素、塩素、臭素または沃素で置換されていてもよく、 R^2 と R^3 は同じでも異なってもよい。

Y および Y' は、水素、メチル基または CH_2Cl 基であり、Y と Y' は同じでも異なってもよい。

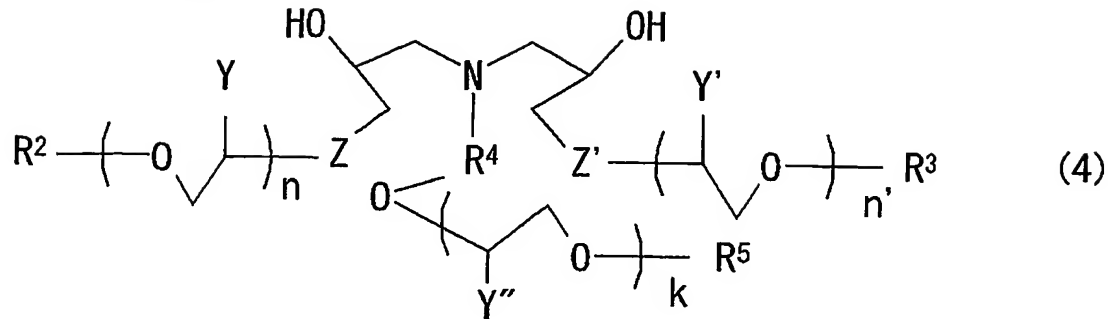
Z および Z' は、酸素、硫黄または CH_2 基であり、Z と Z' は同じでも異なってもよい。

n は、Z が酸素の場合は 0 ~ 15 の整数であり、Z が硫黄または CH_2 基の場合は 0 である。

また、n' は、Z' が酸素の場合は 0 ~ 15 の整数であり、Z' が硫黄または CH_2 基の場合は 0 であり、n と n' は同じでも異なってもよい。) で表わされる櫛形ジオール (化合物 D)、または

下式 (4)

【化 4】



(式中、 R^5 は、炭素原子数1～20の炭化水素基であり、 R^2 および R^3 は、炭素原子数4～21の炭化水素基であり、 R^5 、 R^2 および R^3 中の水素の一部または全部はフッ素、塩素、臭素または沃素で置換されていてもよく、 R^2 と R^3 は同じでも異なってもよい。

Y 、 Y' および Y'' は、水素、メチル基または CH_2Cl 基であり、 Y と Y' は同じでも異なってもよい。

Z および Z' は、酸素、硫黄または CH_2 基であり、 Z と Z' は同じでも異なってもよい。

R^4 は、全炭素原子数が2～4のアルキレン基であり、

k は、0～15の整数である。

n は、 Z が酸素の場合は0～15の整数であり、 Z が硫黄または CH_2 基の場合は0である。

また、 n' は、 Z' が酸素の場合は0～15の整数であり、 Z' が硫黄または CH_2 基の場合は0であり、 n と n' は同じでも異なってもよい。) で表わされる櫛形ジオール(化合物D')であるポリウレタン樹脂をバインダー樹脂に用いることを特徴とする請求項1に記載の誘電体ペースト。

【請求項3】

前記誘電体ペーストがその100重量%中に、誘電体ガラス粉末を40～80重量%、誘電体ガラス以外の無機フィラーを0～10重量%、バインダー樹脂溶液を20～60重量%含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の誘電体ペースト。

【請求項4】

前記バインダー樹脂溶液がその100重量%中に、バインダー樹脂1～30重量%及び溶剤を70～99重量%含むことを特徴とする請求項3に記載の誘電体ペースト。

【書類名】明細書

【発明の名称】誘電体ペースト

【技術分野】

【0001】

本発明は、誘電体ペースト、特にPDP（プラズマディスプレイパネル）の製造に用いられる誘電体ペーストに関するものである。

【背景技術】

【0002】

次世代の大型TV用ディスプレイとして、PDP（プラズマディスプレイパネル）が最有力視されている。勝谷康夫著「PDP用材料の技術動向」（日立化成テクニカルレポート NO.33（7）、9-16、1999年）には、PDPの製造工程とその各工程に用いられる主だった材料について詳しく記載されている（非特許文献1）。

【0003】

一般的なPDPの構造では、前面硝子基板上にプラズマ放電用の電極を形成し、その上に誘電体層（絶縁体）が形成されている。この誘電体層は、高電圧への耐圧性と可視光への透明性を要求される。

【0004】

一般的な誘電体層の形成方法は、電極が成形された前面硝子基板の上に、スクリーン印刷やバーコーターなどを用いて、適当な粘度の誘電体ペーストを均一に塗布し、これを500～600℃で焼成してバインダー樹脂を分解する。

【0005】

誘電体ペーストのバインダー樹脂としては、従来は印刷特性が優れていることからエチルセルロースが専ら用いられてきたが、エチルセルロースは樹脂が硬いために、乾燥時にひび割れや皺が発生するなど加工性に問題があった。そこで特開平11-246236などでは、フタル酸エステル類などの可塑剤を加えることで加工性を改善しているが、可塑剤と溶剤の乾燥速度が異なるため、乾燥工程でより厳密な温度制御が要求されるなどまだ改善すべき点があった。

【0006】

一方、本発明者らは特開平12-355618号公報において、本発明に用いられるポリウレタン樹脂がセラミックのバインダー樹脂に使えることを開示しているが、誘電体ペーストの発明には至っていなかった（特許文献2）。

【特許文献1】特開平11-246236号公報

【特許文献2】特開平12-355618号公報

【非特許文献1】勝谷康夫著 「PDP用材料の技術動向」日立化成テクニカルレポート NO.33（7）、9-16、1999年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

バインダー樹脂として、エチルセルロースは加工性に劣る問題があった。フタル酸エステル類を可塑剤して用いる方法が提案されているが、製造工程がより複雑になるなどまだ課題があった。

【0008】

そこで本発明の課題は、エチルセルロースをバインダー樹脂として用いる従来のペーストに替わる、より加工性に優れた誘電体ペーストを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、櫛形ジオールとポリオキシアルキレングリコールをジオール成分とするポリウレタン樹脂がバインダー樹脂であることを、最も主要な特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明の誘電体ペーストは、可塑剤をまったく、あるいは少量しか含まなくても、乾燥工程で誘電体層にひび割れや皺などの欠陥が入るなどの問題を生じないという利点がある。

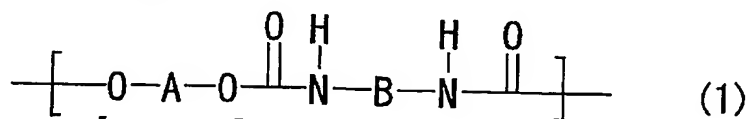
【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の誘電体ペーストは、下式(1)

【0012】

【化1】



【0013】

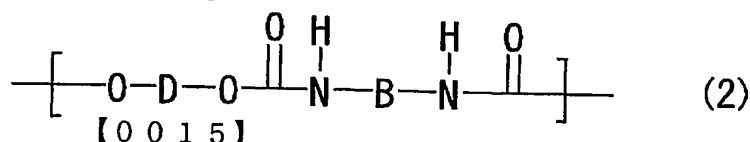
(式中、Aは、両末端に水酸基を有するポリオキシアルキレングリコール(化合物A) $\text{H}-\text{O}-\text{A}-\text{O}-\text{H}$ の脱アルコール残基(2価基)であり、

Bは、ジイソシナート(化合物B) $\text{O}-\text{C}-\text{N}-\text{B}-\text{N}-\text{C}-\text{O}$ の脱NCO残基(2価基)である。)

で表わされる繰り返し単位(a)と、下式(2)

【0014】

【化2】



【0015】

(式中、Dは、分子内に炭素数4~21の炭化水素基(1価基)を少なくとも2個以上有する櫛形ジオール $\text{H}-\text{O}-\text{D}-\text{O}-\text{H}$ の脱アルコール残基(2価基)であり、Bは、ジイソシナート(化合物B) $\text{O}-\text{C}-\text{N}-\text{B}-\text{N}-\text{C}-\text{O}$ の脱NCO残基(2価基)である。)

で表される繰り返し単位(b)とからなり、

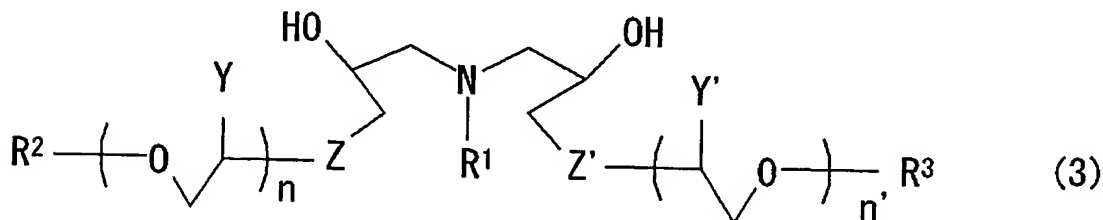
繰り返し単位(a)のモル比が0.35~0.99であり、繰り返し単位(b)のモル比が0.01~0.65であるポリウレタン樹脂をバインダー樹脂に用いることを特徴とするPDP用誘電体ペーストである。

【0016】

また本発明のPDP用誘電体ペーストは、上記櫛形ジオール $\text{H}-\text{O}-\text{D}-\text{O}-\text{H}$ が、下式(3)

【0017】

【化3】



【0018】

(式中、 R^1 は、炭素原子数1~20の炭化水素基または窒素含有炭化水素基であり、 R^2 および R^3 は、炭素原子数4~21の炭化水素基であり、 R^1 、 R^2 および R^3 中の水素の一部または全部はフッ素、塩素、臭素または沃素で置換されていてもよく、 R^2 と R^3 は同じでも異なってもよい。

【0019】

YおよびY'は、水素、メチル基または CH_2Cl 基であり、YとY'は同じでも異なってもよい。

【0020】

Z および Z' は、酸素、硫黄または CH₂ 基であり、Z と Z' は同じでも異なっているもよい。

【0021】

n は、Z が酸素の場合は 0～15 の整数であり、Z が硫黄または CH₂ 基の場合は 0 である。

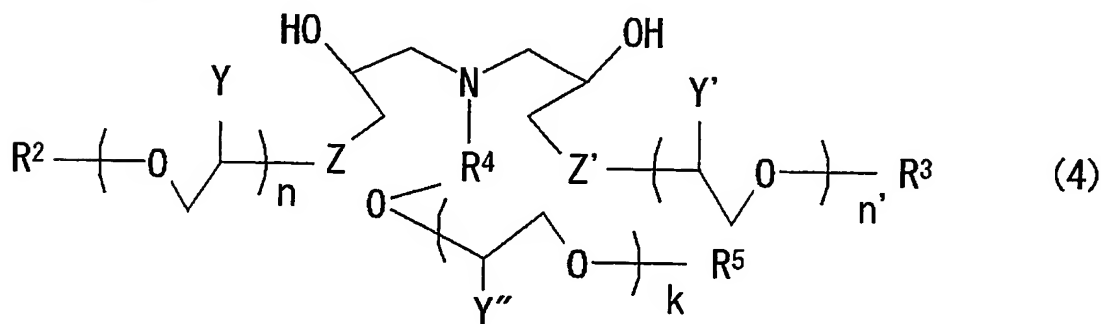
【0022】

また、n' は、Z' が酸素の場合は 0～15 の整数であり、Z' が硫黄または CH₂ 基の場合は 0 であり、n と n' は同じでも異なっているもよい。) で表わされる櫛形ジオール (化合物 D)、または

下式 (4)

【0023】

【化4】



【0024】

(式中、R⁵ は、炭素原子数 1～20 の炭化水素基であり、R² および R³ は、炭素原子数 4～21 の炭化水素基であり、R⁵、R² および R³ 中の水素の一部または全部はフッ素、塩素、臭素または沃素で置換されていてもよく、R² と R³ は同じでも異なっているもよい。

【0025】

Y、Y' および Y'' は、水素、メチル基または CH₂Cl 基であり、Y と Y' は同じでも異なっているもよい。

【0026】

Z および Z' は、酸素、硫黄または CH₂ 基であり、Z と Z' は同じでも異なっているもよい。

【0027】

R⁴ は、全炭素原子数が 2～4 のアルキレン基であり、

k は、0～15 の整数である。

【0028】

n は、Z が酸素の場合は 0～15 の整数であり、Z が硫黄または CH₂ 基の場合は 0 である。

【0029】

また、n' は、Z' が酸素の場合は 0～15 の整数であり、Z' が硫黄または CH₂ 基の場合は 0 であり、n と n' は同じでも異なっているもよい。) で表わされる櫛形ジオール (化合物 D') であるポリウレタン樹脂をバインダー樹脂に用いることを特徴とする誘電体ペーストである。

【0030】

また本発明は、前記誘電体ペーストがその 100 重量%中に、誘電体ガラス粉末を 40～80 重量%、誘電体ガラス以外の無機フィラーを 0～10 重量%、バインダー樹脂溶液を 20～60 重量%含むことを特徴とする誘電体ペーストである。

【0031】

また本発明は、前記バインダー樹脂溶液がその 100 重量%中に、バインダー樹脂 1～

30重量%及び溶剤を70~99重量%含むことを特徴とする誘電体ペーストである。

【0032】

ポリウレタン樹脂

式(1)で表された繰り返し単位(a)中の化合物Aは、水溶性ないし親水性のポリオキシアルキレングリコールである。特にアルキレン基の炭素数2~6のポリオキシアルキレングリコールが、好適に用いられる。より具体的には、ポリエチレングリコール(PEG)、プロピレングリコール(PPG)、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMEG)、ポリヘキサメチレンエーテルグリコールなどが挙げられる。

【0033】

この化合物Aの分子量は、数平均分子量(M_n)で好ましくは400~100,000、より好ましくは400~20,000、さらに好ましくは900~9,000の範囲内にある。数平均分子量が400以上で、十分な分子量の樹脂が得られる。また、数平均分子量が100,000以下なら、十分な重合反応が行える。

【0034】

該ポリオキシアルキレングリコール(化合物A)として、2種類以上のポリオキシアルキレングリコールを組み合わせて用いてもよい。例えば、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールやポリテトラメチレンエーテルグリコールを組み合わせて用いることも可能である。

【0035】

またグリコール類の20重量%までなら、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコールなどの低分子量グリコールを、他のポリオキシアルキレングリコール類と併用してもよい。

【0036】

式(2)で表された繰り返し単位(b)中の櫛形ジオールHO-D-OHは、分子内に炭素原子数4~21の1価炭化水素基を少なくとも2個以上もつジオール類である。1価の炭化水素基はジオール分子の骨格に複数個が側鎖としてグラフトしており、この形状から櫛形ジオールと称している。

【0037】

上記の1価の炭化水素基の例としては、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基が挙げられる。

【0038】

櫛形ジオールの1価炭化水素基は、メチレン基、エーテル基、チオエーテル基、ポリエーテル基等を介して骨格に結合している。

【0039】

櫛形ジオールの骨格は炭化水素のみからなってもよいが、エーテル基(-O-)、ポリエーテル基や3級アミノ基(-N(R)-)などの極性基を骨格にもつジオールも好適に用いられる。

【0040】

例を挙げれば、特開平10-298261号やUS-4426485号に示されている様なエーテル基(-O-)、ポリエーテル基(-O-CH₂CH₂-O-)などを骨格に有するジオールや、式(3)、(4)に記載されているような3級アミノ基を骨格に有するジオールなどを利用することができる。

【0041】

櫛形ジオールの炭化水素基は極性が低く、極性のある溶剤中では炭化水素基同士の相互作用により、ポリウレタンの高分子鎖間に疎水的相互作用が生じ、そのために比較的分子量の低いポリウレタンでも印刷に必要な粘度が得られると考えられる。

【0042】

また櫛形ジオールは、ポリウレタンのポリマー骨格内に固定された可塑剤(内部可塑剤)としての効果もあると考えられる。

【0043】

櫛形ジオールの製造方法は、特開平11-343328号や特開平12-297133号などに詳しく記載されている。

【0044】

上記のジイソシアナート化合物（化合物B）は、鎖状脂肪族ジイソシアナート類、環状脂肪族ジイソシアナート類および芳香族ジイソシアナートよりなる群から選ばれたのジイソシアナート化合物である。

【0045】

ジイソシアナートは、全炭素原子数が（NCO基の炭素原子を含めて）3～18のジイソシアナート類を用いることがより好ましい。

【0046】

鎖状脂肪族ジイソシアナート類は、NCO基の間を直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基で繋いだ構造をもつポリイソシアナート化合物であり、具体例としては、メチレンジイソシアナート、エチレンジイソシアナート、トリメチレンジイソシアナート、1-メチルエチレンジイソシアナート、テトラメチレンジイソシアナート、ペンタメチレンジイソシアナート、2-メチルブタン-1,4-ジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート（通称HMDIと略す）、ヘプタメチレンジイソシアナート、2,2'-ジメチルペンタン-1,5-ジイソシアナート、リジンジイソシアナートメチルエステル（通称LDIと略す）、オクタメチレンジイソシアナート、2,5-ジメチルヘキサン-1,6-ジイソシアナート、2,2,4-トリメチルペンタン-1,5-ジイソシアナート、ノナメチルジイソシアナート、2,4,4-トリメチルヘキサン-1,6-ジイソシアナート、デカメチレンジイソシアナート、ウンデカメチレンジイソシアナート、ドデカメチレンジイソシアナート、トリデカメチレンジイソシアナート、ペンタデカメチレンジイソシアナート、ヘキサデカメチレンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート等のジイソシアナートなどが挙げられる。

【0047】

環状脂肪族ジイソシアナート類は、NCO基の間を繋ぐアルキレン基が環状構造をもつポリイソシアナート化合物であり、具体例としては、シクロヘキサン-1,2-ジイソシアナート、シクロヘキサン-1,3-ジイソシアナート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアナート、1-メチルシクロヘキサン-2,4-ジイソシアナート、1-メチルシクロヘキサン-2,6-ジイソシアナート、1-エチルシクロヘキサン-2,4-ジイソシアナート、4,5-ジメチルシクロヘキサン-1,3-ジイソシアナート、1,2-ジメチルシクロヘキサン- ω , ω' -ジイソシアナート、1,4-ジメチルシクロヘキサン- ω , ω' -ジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート（通称IPDIと略す）、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアナート、ジシクロヘキシルメチルメタン-4,4'-ジイソシアナート、ジシクロヘキシルジメチルメタン-4,4'-ジイソシアナート、2,2'-ジメチルジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアナート、3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアナート、4,4'-メチレン-ビス（イソシアナトシクロヘキサン）、イソプロピリデンビス（4-シクロヘキシルイソシアナート）（通称IPCIと略す）、1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、水素化トリレンジイソシアナート（通称H-TDIと略す）、水素化4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート（通称H-MDIと略す）、水素化キシリレンジイソシアナート（通称H-XDIと略す）、ノルボルナンジイソシアナートメチル（通称NBDIと略す）等のジイソシアナートなどが挙げられる。

【0048】

芳香族ジイソシアナート類は、NCO基の間をフェニレン基、アルキル置換フェニレン基およびアラルキレン基などの芳香族基または芳香族基を含有する炭化水素基で繋いだポリイソシアナート化合物であり、具体例としては、1,3-および1,4-フェニレンジイソシアナート、1-メチル-2,4-フェニレンジイソシアナート（2,4-TDI）、1-メチル-2,6-フェニレンジイソシアナート（2,6-TDI）、1-メチル-2,5-フェニレンジイソシアナート、1-メチル-3,5-フェニレンジイソシアナート、1-エチル-2,4-フェニレンジイソシアナート

、1-イソプロピル-2,4-フェニレンジイソシアナート、1,3-ジメチル-2,4-フェニレンジイソシアナート、1,3-ジメチル-4,6-フェニレンジイソシアナート、1,4-ジメチル-2,5-フェニレンジイソシアナート、m-キシレンジイソシアナート、ジエチルベンゼンジイソシアナート、ジイソプロピルベンゼンジイソシアナート、1-メチル-3,5-ジエチルベンゼン-2,4-ジイソシアナート、3-メチル-1,5-ジエチルベンゼン-2,4-ジイソシアナート、1,3,5-トリエチルベンゼン-2,4-ジイソシアナート、ナフタリン-1,4-ジイソシアナート、ナフタリン-1,5-ジイソシアナート、1-メチルナフタリン-1,5-ジイソシアナート、ナフタリン-2,6-ジイソシアナート、ナフタリン-2,7-ジイソシアナート、1,1-ジナフチル-2,2'-ジイソシアナート、ビフェニル-2,4'-ジイソシアナート、ビフェニル-4,4'-ジイソシアナート、1,3-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼン、3,3'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジイソシアナート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート(MDI)、ジフェニルメタン-2,2'-ジイソシアナート、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート(XDI)等のジイソシアナートなどが挙げられる。

【0049】

上記ポリウレタン樹脂の製造方法は特開平11-343328号や特開平12-297133号などに詳しく記載されている。

【0050】

誘電体ペースト

本発明の誘電体ペーストは、その100重量%中に誘電体ガラス粉末を40～80重量%、誘電体ガラス以外の無機フィラー(アルミナ、石英など)を0～10重量%、バインダー樹脂溶液を20～60重量%含んでいる。

【0051】

誘電体ガラス粉末が40重量%未満では、十分な絶縁性と透明性が得られない場合がある。また誘電体ガラス粉末が80重量%を超えると、ペーストの流動性が低下し均一な塗布が難しい場合がある。

【0052】

より好ましい組成は、ペースト100重量%中で誘電体ガラス粉末が55～65重量%、誘電体ガラス以外の無機フィラー(アルミナ、石英など)が0～5重量%、バインダー樹脂溶液が35～45重量%である。

【0053】

バインダー樹脂溶液は、その100重量%中にバインダー樹脂を1～30重量%、溶剤を70～99重量%含んでいる。

【0054】

本発明の誘電体ペーストは、バインダー樹脂として重量平均分子量が1万～50万、より好ましくは5万～50万の範囲の熱可塑性ポリウレタン樹脂を用いている。重量平均分子量が1万以上あれば、ペーストの粘度を高めることができる。また重量平均分子量が50万以下であれば、ペーストのスクリーン印刷時の糸引きはほとんど起こらない。重量平均分子量が5万～50万の範囲で、印刷特性が最も優れている。

【0055】

ペーストに用いるガラス粉末は、特に限定されるものではない。PDP用に用いられる誘電体用ガラス粉末は、好適に用いることができる。例えば、 $PbO-B_2O_3-SiO_2-ZnO-CaO$ 系ガラス、 $PbO-B_2O_3-SiO_2-ZnO-BaO-CaO-Bi_2O_3$ 系ガラス、 $ZnO-Bi_2O_3-B_2O_3-SiO_2-CaO-SrO-BaO$ 系ガラスなどが好適に用いられる。

【0056】

無機フィラーはなくてもよいが、ペーストの流動性や熱膨張係数を調整するために適量加えることができる。フィラーの種類は特に限定されるものではなく、PDP用に用いられる誘電体用フィラーは好適に用いることができる。例えば、アルミナ、 α -石英、チタニア、ジルコニアなどである。

【0057】

ペーストの溶剤も特に限定されるものではなく、バインダー樹脂が溶解する溶剤なら好適に用いることができる。例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイド、テルピネオール、酢酸エチル、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、メタノール、水などである。極性のある溶剤が特に好適に用いられる。

【0058】

ペーストはその他の成分として可塑剤、分散剤、消泡剤などを適量含んでいてもよい。

【0059】

ペーストの調製方法は特に限定するものではない。例えば、セパラブルフラスコに溶剤とポリウレタン樹脂を仕込み、40～80℃程度に加熱しながら1時間ほど攪拌し、バインダー樹脂溶液を得る。このバインダー樹脂溶液とガラス粉末とフィラーを3本ロールミル等で混練し、誘電体ペーストを得ることができる。

【0060】

誘電体層の形成方法

電極を形成したガラス背面基板の上に、スクリーン印刷機、アプリーケーター、バーコーター等を用いて、誘電体ペーストを全面に塗布し、溶剤を乾燥させる。厚みは30～500μmが適当である。次に熱風乾燥機等で80～150℃で溶剤を乾燥させ、500～600℃で5～15分間焼成し、厚みが20～100μm程度の誘電体層を形成する。

【0061】

以下実施例を用いて詳細に説明するが、勿論本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【実施例】

【0062】

(実施例1)

[櫛形ジオール1の合成]

5.00mlの丸底フラスコにマグネチックスターラー、温度計および滴下ロートを設置し、2-エチルヘキシルアミン(関東化学)64.6gを仕込み、フラスコ内を窒素で置換した。オイルバスでフラスコを60℃に加熱し、攪拌しながら、滴下ロートから2-エチルヘキシルグリシジルエーテル(旭電化、アデカグリシロールED518、エポキシ価220)220.0gを40分かけて滴下した。滴下終了後、オイルバスの温度を80℃に上げて、フラスコを10時間加熱した。続いて、オイルバスの温度を120℃に上げて、真空ポンプを用いて、3mmHgの真空度で少量の未反応物を減圧留去した。2-エチルヘキシルアミン1モルに対して2-エチルヘキシルグリシジルエーテルが2モルの比率で付加した櫛形ジオール1(OH価からの平均分子量532)を収率90%で得た。

【0063】

[ポリウレタン樹脂1の合成]

1000mlのSUS製セパラブルフラスコに市販のPEG#6000(三洋化成、数平均分子量8,630)を200g仕込み、窒素シール下で150℃にて熔融した。これを攪拌しながら減圧下(3mmHg)で3時間乾燥した。残留する水分は200ppmであった。70℃まで温度を下げ、フラスコ内を1気圧の窒素で満たした。酸化防止剤としてBHT(ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン)を300ppm加えた。フラスコ内を攪拌しながら、櫛形ジオール1を1.90g、ヘキサメチレンジイソシアナート(東京化成)を4.41g仕込んだ(NCO/OH=0.98mol/mol)。触媒としてDBTDLを0.05g添加すると、10分程で急激に増粘した。攪拌を止めて、70℃で2時間反応させた。120℃に温度を上げて30分間一定温度に保ち、その後フラスコから生成物を取り出した。生成物の重量平均分子量は47万であった。

【0064】

取り出した生成物を小片に裁断後放冷した。これを液体窒素で冷却し、小型の衝撃型電動ミルで粉碎した。粉碎物を篩にかけ、粒子径が600μm以下の粉体をポリウレタン樹脂1として得た。粉体の平均粒子径は400μmであった。

[バインダー樹脂溶液1の製造]

200 ml のガラス製セパラブルフラスコに上記のポリウレタン樹脂 1 を 10 g、溶剤の N-メチルピロリドン (関東化学) を 90 g 仕込み、60℃ に加熱しながら 1 時間攪拌して溶解し、バインダー樹脂溶液 1 を得た。

【0065】

[誘電体ペースト 1 の製造]

上記のバインダー樹脂溶液 35 g に誘電体ガラス粉末 ($\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ ガラス) 65 g を加え、3 本ローラーで混練し誘電体ペースト 1 を得た。

【0066】

[誘電体層の形成]

上記の誘電体ペースト 1 をバーコーターを用いて、ソーダガラス板上全面に塗布した。これを熱風乾燥機中 120℃ で溶剤を乾燥し、550℃ で 10 分間焼成し、膜厚 50 μm の誘電体層を形成した。

【0067】

触針式表面粗さ計を用いて表面粗さ Ra を測定したところ 0.15 μm と平坦な表面であった。

【0068】

(実施例 2)

上記のバインダー樹脂溶液 45 g に誘電体ガラス粉末 ($\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ ガラス) 50 g と石英粉末 5 g を加え、3 本ローラーで混練し誘電体ペースト 2 を得た。

【0069】

この誘電体ペースト 2 をバーコーターを用いて、ソーダガラス板上全面に塗布した。これを熱風乾燥機中 120℃ で溶剤を乾燥し、550℃ で 10 分間焼成し、膜厚 30 μm の誘電体層を形成した。

【0070】

触針式表面粗さ計を用いて表面粗さ Ra を測定したところ 0.10 μm と平坦な表面であった。

【0071】

(比較例 1)

200 ml のガラス製セパラブルフラスコにエチルセルロースを 10 g、溶剤の N-メチルピロリドン (関東化学) を 90 g 仕込み、60℃ に加熱しながら 1 時間攪拌して溶解し、バインダー樹脂溶液 2 を得た。

【0072】

このバインダー樹脂溶液 40 g に誘電体ガラス粉末 ($\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ ガラス) 60 g を加え、3 本ローラーで混練し誘電体ペースト 3 を得た。

【0073】

この誘電体ペースト 2 をバーコーターを用いて、ソーダガラス板上全面に塗布した。これを熱風乾燥機中 120℃ で溶剤を乾燥し、550℃ で 10 分間焼成し、膜厚 50 μm の誘電体層を形成した。

【0074】

触針式表面粗さ計を用いて表面粗さ Ra を測定したところ 1.0 μm と凹凸の多い表面であった。凹凸のために透明性が損なわれていた。表面にひび割れがあり、耐圧性の低下が予想された。

【0075】

このように、エチルセルロースを用いたペーストでは可塑剤を添加しないと凹凸の多い表面となるが、本発明のポリウレタン樹脂を用いると可塑剤なしでも平坦な表面が得られた。

【産業上の利用可能性】

【0076】

PDP (プラズマディスプレイ) の誘電体層の形成に用いることができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】誘電体ペースト用バインダー樹脂としてのエチルセルロースには、可塑剤を添加しないと焼成後の誘電体層の表面平滑性が損なわれる問題があった。本発明の課題は、可塑剤を全く、あるいは殆ど用いなくても平坦な誘電体層を形成できる誘電体ペーストを提供することにある。

【解決手段】本発明の誘電体ペーストは、式(1)で表わされる繰返し単位(a)と、式(2)で表される繰返し単位(b)とからなり、繰返し単位(a)のモル比が0.35～0.99であり、繰返し単位(b)のモル比が0.01～0.65であるポリウレタン樹脂をバインダー樹脂に用いることを特徴とする誘電体ペーストである。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届
【提出日】 平成16年 6月 8日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-383240
【承継人】
【識別番号】 501140544
【氏名又は名称】 三井武田ケミカル株式会社
【承継人代理人】
【識別番号】 100081994
【弁理士】
【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎
【譲渡人】
【識別番号】 000005887
【氏名又は名称】 三井化学株式会社
【譲渡人代理人】
【識別番号】 100081994
【弁理士】
【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 014535
【納付金額】 4,200円
【提出物件の目録】
【物件名】 権利の承継を証明する書面 13
【包括委任状番号】 0106198
【包括委任状番号】 9710873

特願 2003-383240

ページ： 1/E
(1)

【物件名】

権利の承継を証明する書面

12

【添付書類】



譲 渡 証 書

平成16年 6 月 1 日

(譲受人)

住 所 東京都港区東新橋一丁目5番2号
名 称 三井武田ケミカル株式会社

(譲渡人)

住 所 東京都港区東新橋一丁目5番2号
名 称 三井化学株式会社
代表者 中 西 宏 幸



下記の発明に関する特許を受ける権利を貴殿に譲渡したことに相違ありません。

言 己

1. 特許出願の番号

特願 2003-383240

2. 発明の名称

誘電体ペースト

出証特 2004-3098267

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-383240
受付番号	20408160078
書類名	出願人名義変更届
担当官	笹川 友子 9482
作成日	平成16年 7月29日

<認定情報・付加情報>

【提出された物件の記事】

【提出物件名】	権利の承継を証明する書面 1
---------	----------------

特願 2 0 0 3 - 3 8 3 2 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 8 7]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号

氏 名

三井化学株式会社

特願 2 0 0 3 - 3 8 3 2 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 1 1 4 0 5 4 4]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号

氏 名

三井武田ケミカル株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.